

A potenciális talajsavanyúság formáinak jellemzése

FILEP GYÖRGY és FILEP TIBOR

Agrártudományi Egyetem, Debrecen

DAIKUHARA (1914) és KAPPEN (1929) klasszikus munkái alapján, a talaj-kolloidok felületéhez kötött potenciális savanyúságnak két formáját: a kicserélhető (exchangeable acidity, Austauschacidität) és a hidrolízises vagy hidrolitikus aciditást (hydrolitic acidity, hydrolitische Acidität) különböztetjük meg.

A *kicserélhető aciditás* – mint ismeretes – nem hidrolizáló só (pl. KCl) nem pufferolt oldatával is felszabadítható, s az egyensúlyi szuszpenzió folyadékfázisának lúgfogyasztása alapján számítható. Az egyszeri extrakció után kapott eredmény azonban csak az adott talaj/sóoldat arányának megfelelő egyensúlyi értéket jelenti, az összes kicserélhető savanyúság megállapításához többszöri, sorozatos extrakció szükséges.

DAIKUHARA (1914) eredeti eljárása a következő: 100 g légszáraz talajt 250 cm^3 1 mol/dm^3 töménységű KCl oldattal rázatunk, majd a kitisztult szuszpenzió folyadékfázisából kiveszünk 125 cm^3 -t (50 g talajnak megfelelő részletet), s azt $0,1\text{ M}$ koncentrációjú NaOH oldattal, fenolftalein indikátor jelenlétében, megtitráljuk. A titráshoz fogyott mérőoldat cm^3 -einek száma (y_1) adja az első extrakció során 50 g talajból felszabaduló kicserélhető savanyúságot. A következő lépésben a visszamaradt szuszpenzió térfogatát ismét kiegészítjük 250 cm^3 -re 1 mól KCl oldattal, s az eljárást (rázatás, titrálás, a kivett folyadék pótlása 1 M KCl-dal stb.) addig ismételjük, amíg az egyensúlyi oldatban titrálható aciditás észlelhető. Az egymást követő kezelések után kivett folyadék-részletek titere: $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$, s az összes lúgfogyasztás: $y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_n$. Az egyes extrakciós lépésekben oldatba került növekmény (a) pedig:

$$a_1 = y_2 - 0,5y_1; \quad a_2 = y_3 - 0,5y_2; \quad a_3 = y_4 - 0,5y_3; \quad \text{stb.} \quad (1)$$

A második titrálási érték tehát az első extraktumban megjelenő savanyúság (y_1) felét és a friss kivonószer hozzáadása miatt oldatba jutó többlet-aciditást (a második kezelés miatti növekményt $= a_1$) mutatja, azaz $y_2 = 0,5y_1 + a_1$. A harmadik kezelés után az y_2 fele, valamint az újabb növekmény (a_2) van az egyensúlyi oldatban, vagyis: $y_3 = 0,5y_2 + a_2 = (0,25y_1 + 0,5a_1) + a_2$. Ez a törvényszerűség a további kivonatokra is érvényes.

DAIKUHARA (1914) kimutatta, hogy

$$a_2/a_1 \approx a_3/a_2 \approx a_4/a_3 \approx \dots \approx \text{konstans } (K_y) \quad (2)$$

s a $K_y < 1$, mivel minden újabb kezelésnél kevesebb kötött savanyúság mobilizálódik, mint az előzőnél. Úgy találta, hogy ha a K_y számértéke ismert, az összes lúgfogyasztás (y_{tot}) az első két mérés eredményéből is kiszámítható:

$$y_{\text{tot}} = 2 \left(y_1 + \frac{y_2 - 0,5y_1}{1 - K_y} \right) \quad (3)$$

Az általa vizsgált talajoknál $K_y = 0,85$ -nek adódott, az y_{tot} pedig mintegy 3,5-szerese volt az első extrakció után kapott mennyiségnek. Az összes titrálási érték közelítő becslésére tehát az

$$y_{\text{tot}} = 3,5y_1 \quad (4)$$

egyenlet is használható.

KAPPEN (1929), a Daikuhara-féle kísérleti technikát átvéve, lúgosan hidrolizáló só (Ca-acetát) 8,2 pH-ra beállított 0,5 mólos oldatával végezte az extrahálást. Megállapította, hogy ekkor

- a szukcesszív egyensúlyi oldatok lúgfogyasztása (az $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ értéke), és ebből következően a talaj *hidrolitikus* (helytelen szóhasználattal: hidrolitos) *savanyúsága* jóval nagyobb, mint a KCl-os kivonatban mért kicserélhető aciditás;

- a lúgos Ca-acetát alkalmazásakor, amint az extrakciós lépések száma nő, az y értéke csak nagyon kismértékben csökken, s egy határértékhez közelít, mivel az egyensúlyi oldat pH-ja nem csökken 7,8-8,0 alá. Ezért az összes hidrolitikus aciditást nem lehet kísérleti úton meghatározni;

- a K_y értéke az első 10 extrahálás során konstansnak vehető.

Rámutatott, hogy a potenciális savanyúság jelentős része már az első öt kezelés alatt mobilizálódik. Az első öt titrálási eredmény összege átlagosan 3,1-szerese volt az egyszeri kezelés után kapott értéknek, azaz

$$\sum_1^5 y = 3,1y_1 \quad (5)$$

Mivel a különböző minőségű és koncentrációjú semleges sóoldatok vagy lúgos pufferoldatok különböző mennyiségű potenciális aciditást képesek felszabadítani (DAIKUHARA, 1914; KAPPEN, 1929; YUAN, 1960), nyilvánvaló, hogy csak az ugyanazon kivonószerezrel, ugyanolyan körülmények között kapott eredményeket lehet egymással összehasonlítani.

A talajsavanyúság formáinak, mennyiségének és mobilizálhatóságának ismerete nélkülözhetetlen pl. a savanyodás mértékének megítéléséhez, a talaj sav/bázis pufferképességének értelmezéséhez, a javítóanyag-dózis számításának pontosításához, valamint a javulás gyorsaságának előrejelzéséhez. Az összefüggések pontosításához ezért további részletes vizsgálatokra és a részfolyamatok minél alaposabb megismerésére van szükség.

Anyag és módszer

A kísérleteket különböző pH-jú, agyag- és humusztartalmú, 20 db savanyú talajmintával végeztük. A kicserélhető aciditás vizsgálatához 1 mólos KCl oldatot, a hidrolízises aciditás felszabadításához pedig 0,5 mólos (1N) lúgos Ca-acetát oldatot használtunk. (Kicserélhető aciditást csak 12 mintában találtunk.) A sorozatos extrahálást (az 1:2,5 talaj/sóoldat arányt betartva) minden esetben kétféleképpen végeztük:

– egyrészt a Daikuhara és Kappen által alkalmazott (*extrahálószer pótlásos*) módszert követtük;

– másrészt a Ca-acetátos vagy a KCl-os szuszpenzió szilárd és folyékony fázisának teljes szétválasztása (szűrés, ill. centrifugálás) után, a visszamaradó talajt minden lépésben friss sóoldattal kezeltük (*extrahálószer cserés eljárás*).

A kétféle módszerrel kapott adatsor áttekintése és összehasonlítása érdekében mindenekelőtt egyértelmű jelölések bevezetése szükséges. A kicserélhető és a hidrolitikus aciditásnak a hazai szakirodalomban - DI GLÉRIA (1958) és ROMLEHNER (1962) nyomán – elterjedt pontatlan jelölése (y_2 , ill. y_1) ugyanis zavart okoz a Daikuhara-képlet értelmezésekor, s nem alkalmas a különböző extrakciós módszerek eredményeinek, ill. egyes lépéseinek megkülönböztetésére sem. Ezért a továbbiakban a következő jelöléseket használjuk:

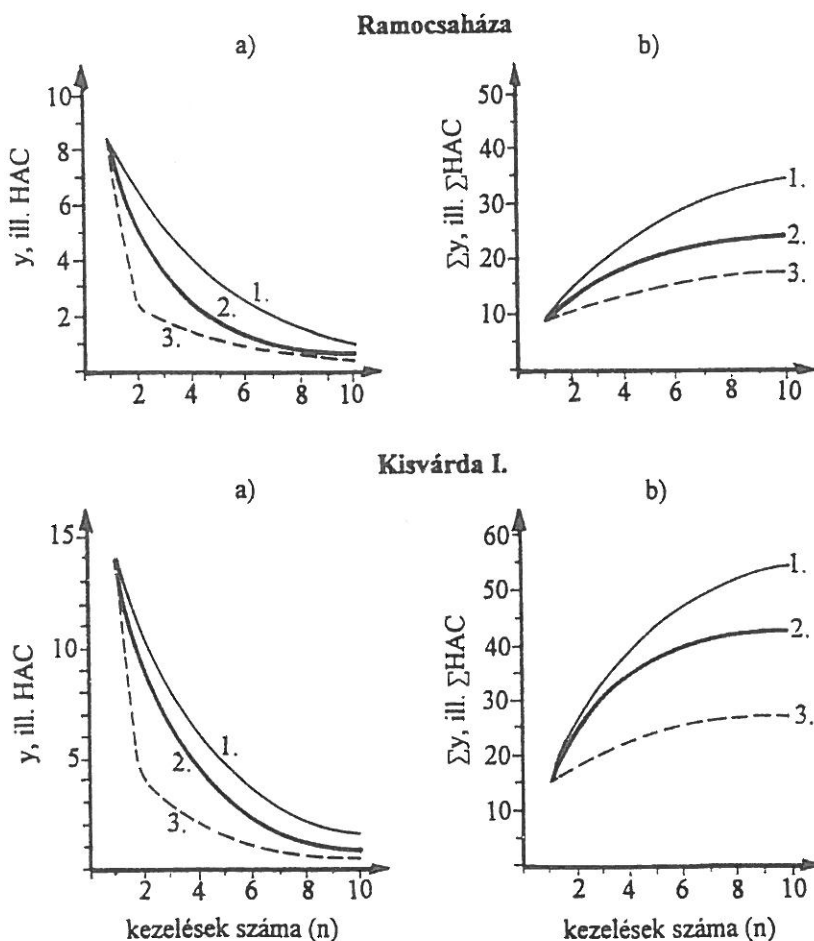
– a Daikuhara és Kappen szerinti módszernél (*1. módszer*) a KCl-os kezelése után mért aciditás jele: $\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \tilde{y}_3, \dots, \tilde{y}_n$; a hidrolitikus aciditására pedig: $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$,

– az extrahálószer teljes mennyiségének sorozatos cseréje esetén (a *2. módszerrel*) kapott kicserélhető aciditás jele: $KAC_1, KAC_2, KAC_3, \dots, KAC_n$; és a hidrolitikus aciditására: $HAC_1, HAC_2, HAC_3, \dots, HAC_n$.

Az előzőekből nyilvánvaló, hogy $\tilde{y}_1 = KAC_1$ és $y_1 = HAC_1$, de $\tilde{y}_2 \neq KAC_2$, ill. $y_2 \neq HAC_2$ stb.

Eredmények és értékelés

1. Az 1. ábrából kitűnik, hogy a Daikuhara-Kappen szerinti módszert (*1. módszer*) követve, a kivonatok lúgfogyasztása rendre nagyobb, az egyes lépésekben oldatba került potenciális savanyúság viszont jóval kisebb, mint a kivonás szerinti teljes mennyiségének cseréjével (a *2. módszerrel*) végzett kezelések esetén. Az eltérés abból adódik, hogy az 1. módszernél a folyadékfázis – az első extrakciót követően – mindig tartalmazza az előző kezelések során oldatba jutott potenciális savanyúság egy részét is, így az egyensúlyi állapotok kialakulásáig kevesebb proton és/vagy kicserélhető alumíniumion tud mobilizálódni, mint a 2. módszer alkalmazásakor.



1. ábra

A Ca-acetátos kezelésekkel kapott extrakciós görbék.

1. Daikuhara és Kappan szerint eljárva (y_1, y_2, \dots, y_{10}); 2. Az extraháló oldat teljes mennyiségét minden lépésben cserélve ($HAC_1 \dots HAC_{10}$); 3. Az oldatba került többlet-aciditás ($y_n - 0,5y_{n-1}$) változása az 1. módszer alkalmazásakor.
- a) Az egyes extraktumokban mért értékek. b) Kumulatív görbék

A fentiekből következik, hogy a Kappan által megadott $\sum_1^5 y$ érték ((5) egyenlet) nem az első öt extraktumban megjelenő potenciális savanyúságot, hanem az öt extraktum összes lúgfogyasztását (annak 50 g talajra eső értékét) mutatja. Az adott körülmények között oldatba kerülő potenciális savanyúságot tehát közvetlenül csak a 2. módszerrel kapott adatokból lehet számítani..

2. Megállapítottuk, hogy a többszöri kezelések eredményei, minden mintánál, egy csökkenő mértani sorozatnak megfelelő szabály szerint változnak, azaz mindegyik adatsor két-két szomszédos tagjának a hányadosa közel állandó:

$$X_2 / X_1 = X_3 / X_2 = \dots = X_n / X_{n-1} = k, \quad (6a)$$

s $k < 1$, mivel $X_1 > X_2 > X_3 > \dots X_n$.

A (6a)-ból következik, hogy

$$X_1 = X_1; \quad X_2 = X_1 \cdot k; \quad X_3 = X_2 \cdot k = X_1 \cdot k^2 \dots \text{és} \\ X_n = (X_{n-1} \cdot k) = X_1 \cdot k^{n-1} \quad (6b)$$

A sorozat tagjainak összege pedig

$$\sum_1^n X = X_1 + X_1 k + X_1 k^2 + \dots + X_1 k^{n-1},$$

mely átalakítások után felírható, mint

$$\sum_1^n X = \frac{X_1 - X_1 \cdot k^n}{1 - k}, \quad (6c)$$

ahol „n” az extrakciós lépések száma.

A (6b) és (6c) egyenlet alapján tehát az első kezelés eredményéből ki lehet számítani bármelyik további lépésben várható értéket, illetve az adott számú kivonatban mérhető összes lúgfogyasztást vagy potenciális savanyúságot.

A k konstans az X_n/X_{n-1} hányadosok átlagolásával becsülhető, illetve a (6b) egyenlet linearizált formájából:

$$\log X_n = \log X_1 + (n-1) \log k$$

kiindulva számítható. Ha a (6b) összefüggés alkalmas a vizsgált folyamat leírására, a kísérleti $\log X_n$ és a megfelelő $(n-1)$ között lineáris kapcsolat van, s az egyenes tengelymetszete az elméleti X_1 -et adja, meredeksége pedig a $\log k$ -val egyenlő.

Az előzőek szerint, az n -edik extraktum *lúgfogyasztása* az

$$y_n = y_1 \cdot k_1^{n-1} \quad \text{és} \quad \tilde{y}_n = \tilde{y}_1 \cdot k_2^{n-1} \quad (7a)$$

a talaj *potenciális savanyúsága* pedig a

$$HAC_n = HAC_1 \cdot k_3^{n-1}, \quad \text{illetve} \quad KAC_n = KAC_1 \cdot k_4^{n-1} \quad (7b)$$

képlettel számítható.

Az n számú extraktum *összes lúgfogyasztása* viszont:

$$\sum_1^n y = \frac{y_1 - y_1 \cdot k_1^n}{1 - k_1}, \quad \text{és} \quad \sum_1^n \tilde{y}_n = \frac{\tilde{y}_1 - \tilde{y}_1 \cdot k_2^n}{1 - k_2} \quad (8a)$$

s az összesen felszabadult potenciális savanyúság:

$$\sum_1^n \text{HAC} = \frac{\text{HAC}_1 - \text{HAC}_1 \cdot k_3^n}{1 - k_3}, \quad \text{ill.} \quad \sum_1^n \text{KAC} = \frac{\text{KAC}_1 - \text{KAC}_1 \cdot k_4^n}{1 - k_4} \quad (8b)$$

Jelölések: a k_1 és k_2 a Daikuhara-féle eljárás eredményeiből becsült, k_3 és k_4 pedig a 2. módszer egymást követő titrálási értékeiből számított konstans; n = a kezelések száma ($n = 1, 2, 3, \dots, 10$); az y , \bar{y} , HAC és KAC jelentését az „Anyag és módszer” fejezetben ismertettük. Az általunk vizsgált mintáknál: $k_1 = 0,78$; $k_2 = 0,68$; $k_3 = 0,67$; $k_4 = 0,51$.

A (7) és (8) egyenletből következik, hogy a k konstans a potenciális savanyúság lépésenkénti változásának (csökkenésének) mértékét, az extrakció hatékonyságát mutatja. Ez pedig nagymértékben függ a savanyúság természetétől és az extrakció körülményeitől (vagyis az oldószer jellemzőitől, az alkalmazott módszertől, a talaj:oldószer aránytól s a reakcióidőtől).

3. Kimutattuk, hogy a potenciális talajsavanyúság fokozatos felszabadításakor kapott kísérleti extrakciós görbék lefutása többé-kevésbé eltér a (7) és (8) egyenlet alapján számított elméleti formától. Egyrészt a kísérleti hibák okozhatnak kisebb-nagyobb különbségeket, másrészt a kötött savanyúság mobilizálhatósága, valamint a könnyen és a kevésbé mobilizálható savanyúságfrakciók aránya sem egyforma a különböző talajmintáknál (1. ábra, valamint 1. és 2. táblázat).

Az 1. és 2. táblázat azt bizonyítja, hogy a mért és számított eredmények egymáshoz közel esnek, tehát a kapott összefüggések alkalmasak az általános törvényszerűségek leírására.

1. táblázat

Néhány talaj Ca-acetátos kivonatainak lúgfogyasztása a Daikuhara–Kappen szerinti extrakció során ($k_1 = 0,78$)

(1) Titrált sava- nyúság	Ramocsaháza		Ö.-fülpös I.		Kisvárdai III.		Putnok V.	
	(2) Mért	(3) Számí- tott	(2) Mért	(3) Számí- tott	(2) Mért	(3) Számí- tott	(2) Mért	(3) Számí- tott
y_1	8,18	(8,18)	10,8	(10,8)	12,4	(12,4)	21,40	(21,40)
y_2	6,83	6,22	8,17	8,20	8,86	9,15	15,51	16,26
y_3	5,14	4,72	5,95	6,24	6,03	6,95	10,68	12,36
y_4	3,81	3,59	4,84	4,74	4,93	5,28	8,85	9,39
y_5	3,04	2,73	3,81	3,60	3,80	4,01	6,04	7,14
y_6	2,53	2,07	3,01	2,74	2,69	3,05	4,86	5,42
y_7	1,94	1,58	2,56	2,08	2,22	2,32	3,74	4,12
y_8	1,76	1,20	2,16	1,58	1,63	1,76	2,78	3,13
y_9	1,60	0,91	2,00	1,20	1,50	1,34	2,11	2,38
y_{10}	1,48	0,69	1,80	0,91	1,36	1,01	1,78	1,81

2. táblázat

Az extrahálószer teljes cseréje esetén oldatba került hidrolitikus aciditás változása a kezelések számának növekedésekor ($k_3 = 0,67$)

(1) Hidro- litikus aciditás	Ramocsaháza		Ö.-fülpös I.		Kisvárdai III.		Putnok V.	
	(2) Mért	(3) Számí- tott	(2) Mért	(3) Számí- tott	(2) Mért	(3) Számí- tott	(2) Mért	(3) Számí- tott
HAC ₁	8,15	(8,15)	9,78	(9,78)	12,40	(12,40)	21,27	(21,27)
HAC ₂	4,95	5,46	5,88	6,55	7,71	8,31	11,55	14,25
HAC ₃	3,14	3,66	3,92	4,39	5,80	5,57	8,61	9,55
HAC ₄	2,11	2,45	2,98	2,94	3,90	3,73	5,05	6,40
HAC ₅	1,63	1,64	2,10	1,97	2,80	2,50	3,89	4,29
HAC ₆	1,13	1,10	1,74	1,32	1,75	1,67	2,44	2,87
HAC ₇	1,08	0,74	1,48	0,88	1,24	1,12	1,75	1,92
HAC ₈	0,81	0,50	1,25	0,59	0,96	0,75	1,10	1,29
HAC ₉	0,74	0,33	1,14	0,40	0,84	0,50	0,94	0,86
HAC ₁₀	0,62	0,22	0,92	0,27	0,70	0,34	0,74	0,58

A kísérleti adatok, valamint a (7) és (8) egyenlettel végzett számítások alapján, az 1.-5. és az 1.-10. kezeléskor összesen oldatba jutó potenciális savanyúság gyors becslésére *szorzófaktorokat* állapítottunk meg (3. táblázat). A táblázatban közölt összefüggések szerint az extrahálószer teljes mennyiségének lépésenkénti megújításakor (2. módszer) az első tíz kezelés során összesen felszabadult *reaktív* hidrolitikus aciditásnak a túlnyomó része, mintegy 75–80 %-a már az első öt extraktumban oldatba kerül (ez tekinthető a *könnyen mobilizálódó potenciális savanyúságnak*), a HAC₁ pedig mintegy 45 %-a az első öt extrakcióval kinyert mennyiségnek, és kb. 35 %-a a $\sum_{i=1}^{10} \text{HAC}$ értékének.

A javasolt egyenletek felhasználásával megoldható a különböző mozgékony-ságú savanyúságfrakciók kifejezése H^+ mmol/100g (= H^+ mgeé/100g) egységekben is. Ehhez először a HAC₁-et (a 0,1 mólos NaOH fogyás alapján 50 g talajra vonatkoztatott hidrolitikus savanyúságot) kell H^+ mgeé/100g-ban = H^+ mmol/100 g-ban megadni.

Mivel a H^+ mgeé/100 g mennyiséget a 100 g talaj Ca-acetátos szűrletére fogott 1 mólos NaOH oldat cm^3 -einek száma adja meg, a HAC₁-et kettővel kell szorozni a 100 g talajra, s tízzel osztani a 0,1 M lúgfogyasztásról az 1 M lúgfogyasztásra történő átszámítás végett, azaz:

$$(\text{H}^+ \text{ mgeé} / 100\text{g})_1 = \frac{2\text{HAC}_1}{10} = 0,2\text{HAC}_1. \quad (9)$$

3. táblázat
A könnyen mobilizálható és az összes reaktív savanyúság gyors becslésére
alkalmas szorzófaktorok

(1) Extrakciós módszer	(2) Extraháló oldat	k	(3) Mért	(4) Számított
			(5) szorzófaktorok	
a) Daikuhara és Kappen szerint (1. módszer)	0,5 M Ca-acetát (pH = 8,2)	0,78 (k ₁)	$\sum_1^5 y = 3,1y_1$ $\sum_1^{10} y = 4,2y_1$	$\sum_1^5 y = 3,23y_1$ $\sum_1^{10} y = 4,17y_1$
	1 M KCl (pH = 7)	0,68 (k ₂)	$\sum_1^5 \tilde{y} = 2,65\tilde{y}_1$ $\sum_1^{10} \tilde{y} = 3,18\tilde{y}_1$	$\sum_1^5 \tilde{y} = 2,67\tilde{y}_1$ $\sum_1^{10} \tilde{y} = 3,05\tilde{y}_1$
b) Az extraháló oldat teljes cseréjével (2. módszer)	0,5 M Ca-acetát (pH = 8,2)	0,67 (k ₃)	$\sum_1^5 HAC = 2,3HAC_1$ $\sum_1^{10} HAC = 2,9HAC_1$	$\sum_1^5 HAC = 2,62HAC_1$ $\sum_1^{10} HAC = 2,97HAC_1$
	1 M KCl (pH = 7)	0,54 (k ₄)	$\sum_1^5 KAC = 1,93KAC_1$ $\sum_1^{10} KAC = 2,11KAC_1$	$\sum_1^5 KAC = 2,00KAC_1$ $\sum_1^{10} KAC = 2,16KAC_1$

Megjegyzés: $y_1 = HAC_1$; $\tilde{y}_1 = KAC_1$

Ebből kiindulva, s a 3. táblázatban közölt szorzófaktorokat figyelembe véve,

$$\sum_1^5 H^+ \text{mge} / 100\text{g} = 2,3(0,2HAC_1) = 0,46HAC_1 \quad \text{és} \quad (10a)$$

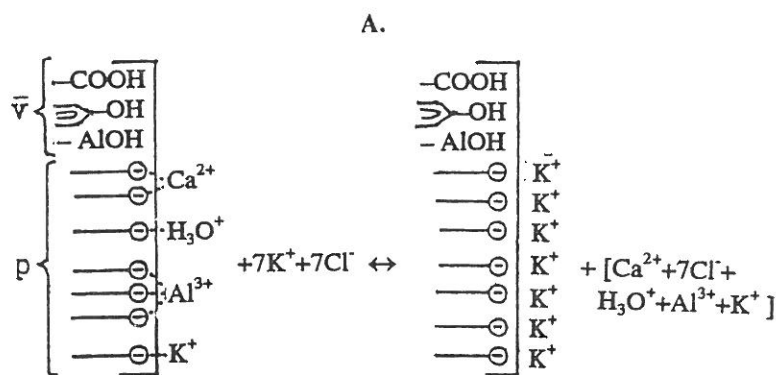
$$\sum_1^{10} H^+ \text{mge} / 100\text{g} = 2,9(0,2HAC_1) = 0,58HAC_1 \approx 0,6HAC_1. \quad (10b)$$

A $0,46 \cdot HAC_1$ összefüggés a talaj javításához szükséges mészsavanyúság egyszerű és viszonylag pontos becslésére is felhasználható (FILEP & CSUBÁK, 1995).

4. A kicserélhető, a nem kicserélhető és a hidrolitikus aciditás értelmezése.

A potenciális savanyúságot okozó H^+ -, H_3O^+ - és Al^{3+} -ionokat különböző kötési formákban (kicserélhető és nem kicserélhető formában) kötheti a talaj szilárd fázisa.

A nem kicserélhető savanyúságot a kolloidok változó töltésű, gyenge sav jellegű ($-COOH$, fenolos- OH , $-FeOH$, $-AlOH$ stb.) funkciós csoportjaiban kötött protonok, valamint az agyagrézecskek felületén kicsapódott (a permanens töltések egy részét blokkoló) Al -hidroxid polimerek, s a humuszanyagok által komplexált Al -ionok okozzák. Minél savanyúbb egy talaj, annál nagyobb a protonált gyökök részaránya, s annál kisebb a lehetősége az Al -hidroxid polimerek és a humusz- Al komplexek képződésének. Erősen savanyú közegben pedig (amikor a $pH < 5,5$) számottevő a permanens töltésekhez Coulomb-erőkkel, kicserélhető formában kötődő Al^{3+} és H_3O^+ mennyisége is (THOMAS & HARGROVE, 1984; FILEP, 1988).



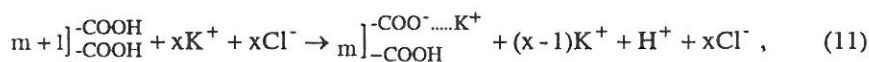
B.



2. ábra

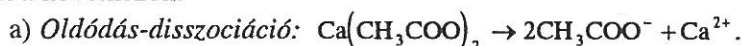
A kicserélhető aciditás felszabadításakor lejátszódó reakciók
(p = permanens töltések; \bar{v} = protonált változó töltések).

A KCl oldat csak a kicserélhető savanyúságot, a kicserélhető Al^{3+} - és H_3O^+ -ionokat tudja oldatba vinni (2A. ábra). A szűrlet titrálásakor tehát az Al^{3+} -ionok hidratátszférájából felszabaduló protonok (2B. ábra) és a lecserélt H_3O^+ -ionok mennyiségét mérjük. Bár a nagy koncentrációjú sóoldat, az 1 M KCl oldat növeli a változó töltésű felületi csoportok protonvesztési hajlamát, s kismértékben a pH-függő (változó) töltések számát (VAN OLPHEN, 1977; FILEP, 1988):



a titrálható savanyúság értékét ez számottevően nem módosítja, csak a $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ és a $\text{pH}(\text{KCl})$ közötti különbségekben jut kifejezésre.

A nem kicserélhető potenciális savanyúságot csak lúgos pufferoldattal (pl. 8,2 pH-jú Ca-acetáttal) lehet mobilizálni. A Ca-acetát oldatban, s a Ca-acetát/talaj kölcsönhatásakor többféle reakció játszódik le. Ezek közül a legfontosabak a következők.

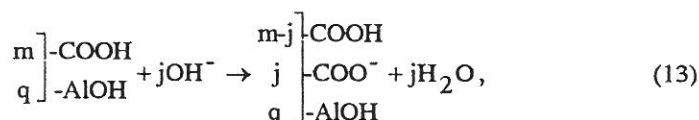


b) Hidrolízis:



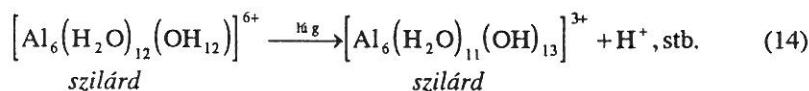
A hidrolízis kismértékű, az acetátionoknak csak kb. 0,002 %-a hidrolizál. Az oldat 8,2 pH-ra történő beállításához szükséges $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hozzáadásakor pedig a (12) reakció teljesen visszafordul (az egyensúly az OH^- többlet hatására balra tolódik), ezért a talajhoz adott Ca-acetát oldatban gyakorlatilag csak Ca^{2+} -, CH_3COO^- és OH^- ionok vannak.

c) A lúgos oldat hatására a talajkolloidok gyenge sav jellegű felületi csoportjai és az Al-hidroxid polimerek protonokat veszítenek. Mivel az oldatba került protonok a OH^- ionokkal vízzé egyesülnek:

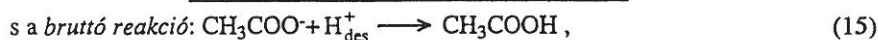
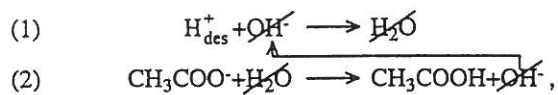


a (12) reakció egyensúlya jobbra tolódik el, azaz a felületről deszorbeálódott protonokkal és az oldatba került Al-ionokkal egyenértékű ecetsav képződik.

Az Al-hidroxid polimerek fokozatos protonvesztése pedig a következő séma szerint történik:

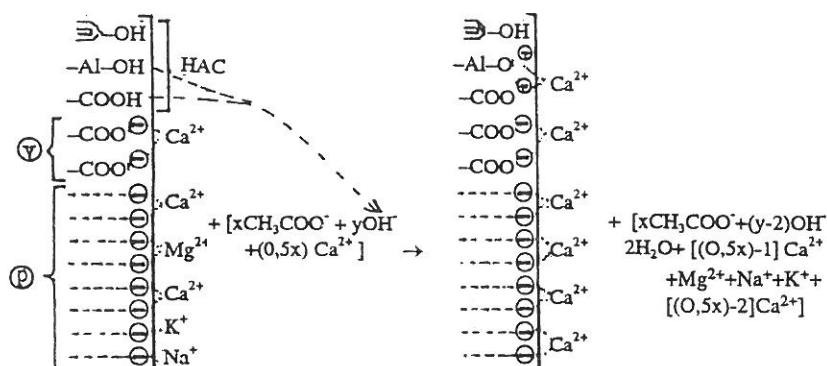


A savanyú talaj és a lúgos extrahálószer közötti protolitikus folyamatokat tehát (feltételezésünk szerint) a következőképpen lehet összefoglalni:

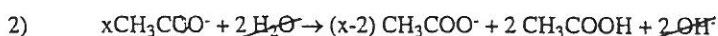
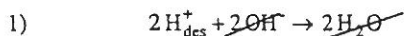


ahol H_{des}^+ a felületről deszorbeálódott protonokat jelenti.

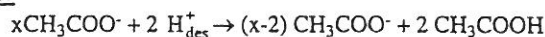
d) A kolloidok felületén a protonvesztés miatt kialakult *változó töltések* Ca-ionokat kötnek meg az oldatból. A *Ca-adszorpció* tehát ezeken a helyeken *nem* a $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{H}^+$ ioncsere révén, hanem a felület deprotonálódásával megjelenő töltéstöbblet hatására jön létre (3. ábra).



Reakciók az oldatban



A bruttó reakció:



3. ábra

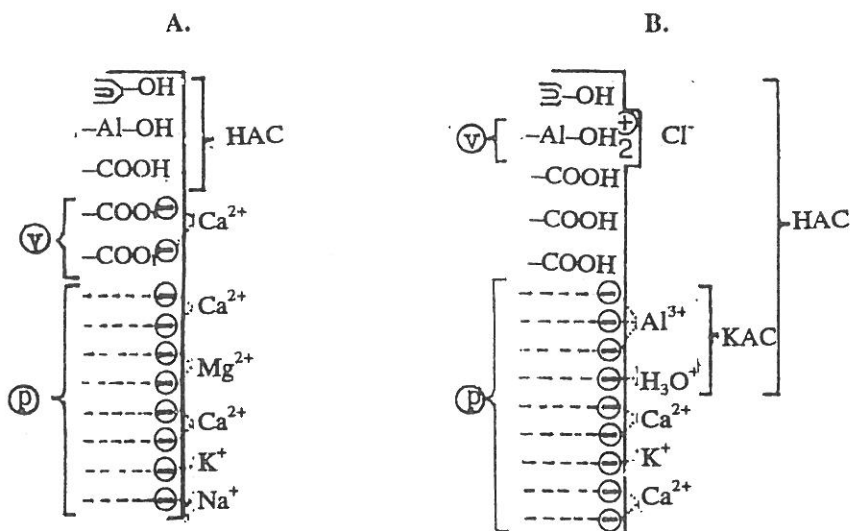
A hidrolitikus aciditás felszabadulásakor lejátszódó folyamatok
(p = permanens töltések; v = változó töltésű helyek)

e) Ha a talajban *kicserélhető savanyúság is van*, a Ca-ionok az állandó töltésekhez Coulomb-erőkkel kötött Al^{3+} - és H_3O^+ -ionokat is *kicserélik*. A deszorbeált H_3O^+ , és az oldatba került Al-ionok hidrolízise miatt felszabaduló protonok hatására, a (12) és (15) egyenlet szerint, az oldatban újabb ecetsav molekulák keletkeznek.

Titráláskor az extraktumok ecetsavtartalmát határozzuk meg.

A különböző mértékben savanyú talajokból, Ca-acetátos kezeléssel felszabadítható savanyúságformák értelmezését a 4. ábra segíti elő.

Olyan talajoknál tehát, amelyekben *kicserélhető aciditás is van*, a *hidrolitikus aciditás* = a *kicserélhető és a nem kicserélhető aciditás összegével*. Ezt igazolják a 4. táblázatban közölt vizsgálati eredmények is. Ha a talaj kevésbé savanyú (vagyis mérhető kicserélhető aciditást nem tartalmaz), a *hidrolitikus aciditás a nem kicserélhető aciditásnak felel meg*.



4. ábra

A kicserélhető, a nem kicserélhető és a hidrolitikus aciditás értelmezése gyengén savanyú talaj (A) és erősen savanyú talaj (B) esetén
(KAC = kicserélhető aciditás; HAC = hidrolitikus aciditás)

4. táblázat

A potenciális savanyúság különböző formáinak mennyisége
néhány savanyú talajban

(1) A talaj jele	pH		KAC ₁	NKAC ₁	KAC ₁ + NKAC ₁	HAC ₁	KAC ₁ NKAC ₁ HAC ₁ %-ában	
	H ₂ O	KCl						
Kisvárdai I (h)	4,58	3,72	5,85	8,46	14,31	14,20	40,9	59,1
Kisvárdai IV (h)	4,87	3,95	3,76	8,55	12,31	12,50	14,3	85,7
Putnok III (h-v)	5,15	4,00	2,48	17,50	19,98	19,94	12,4	87,6
Putnok III (v)	4,70	3,84	6,74	18,30	25,04	25,72	26,9	73,1

KAC₁ = a talaj kicserélhető aciditása; NKAC₁ = a KCl-dos extrakció után visszamaradt, 70 %-os alkohollal átmosott (sómentesített) talajból Ca-acetáttal extrahált, nem kicserélhető aciditás; HAC₁ = a a szokásos módon meghatározott hidrolitikus aciditás; h = homok; h-v = homokos vályog; v = vályogtalaj

Összefoglalás

A potenciális talajsavanyúságot okozó komponenseket tíz (egymást követő) lépésben, kétféleképpen extraháltuk:

- a Daikuhara és Kappen által használt „kivonószer-pótlásos” eljárással (1. módszer), illetve
- az egyensúlyi oldatok teljes mennyiségét minden esetben friss kivonószerrel helyettesítve (2. módszer).

Megállapítottuk, hogy a Daikuhara–Kappen szerinti megoldást követve, a folyadékfázis (a kivonat) lúgfogyasztása rendre nagyobb, az egyes lépésekben oldatba vitt potenciális savanyúság viszont jóval kisebb, mint a 2. módszer alkalmazásakor. Az adott körülmények között fokozatosan felszabaduló rejtett savanyúságot tehát csak a 2. módszerrel kapott adatokból lehet közvetlenül számítani.

Bizonyítottuk, hogy az általunk javasolt (6), (7) és (8) egyenlet alkalmas az extrakciós görbék leírására, s az első kezelés eredményéből számítható az *n*-edik extrakcióval oldatba kerülő, valamint az *n*-számú extraktumban mérhető összes savanyúság ((7) és (8) egyenlet).

Az 1.-5. és az 1.-10. kezeléssel összesen felszabadítható savanyúságnak, az első titrálás eredményéből történő becslésére szorzófaktorokat állapítottunk meg (3. táblázat), s rámutattunk, hogy a H^+ mmol/100 g = H^+ mgeé/100 g egy-
ségekre átszámított, könnyen mobilizálható savanyúság (az 1.-5. kivonás összege = 0,46 HAC₁) a mészadag viszonylag pontos becslésére is felhasználható.

Igazoltuk, hogy olyan talajoknál, amelyekben kicserélhető aciditás is van, a hidrolitikus aciditás: a kicserélhető és a nem kicserélhető potenciális savanyúság összegét jelenti (4. táblázat). Ha a talaj kevésbé savanyú (mérhető kicserélhető aciditást nem tartalmaz), akkor a hidrolitikus aciditás a *nem kicserélhető* rejtett savanyúságot jelenti.

Irodalom

- DAIKUHARA, G., 1914. Über saure Mineralböden. Bull. Centr. Agric. Exp. Stn. Jpn. 2. 1–41.
- DI GLÉRIA J., 1958. Mezőgazdák talajismereti és trágyázási útmutatója. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- FILEP GY., 1988. Talajkémia. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- FILEP GY. & CSUBÁK M., 1995. Savanyú talajok kémiai jellemzői és savérzékenysége közötti összefüggések. DATE Tud. Közl. 31. 73–83.
- KAPPEN, H., 1929. Die Bodenazidität. Springer Verlag. Berlin.
- ROMLEHNER L., 1962. Savanyú talajok vizsgálata a javítás szempontjából. In: Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. (Szerk.: BALLENEGGER R. & DI GLÉRIA J.) 240–245. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.

- THOMAS, G. W. & HARGROVE, W. L., 1984. The chemistry of soil acidity. In: Soil Acidity and Liming. (Ed.: ADAMS, F.) 3-56. Agron. Ser. No. 12. ASA, CSSA, SSSA Publ. Madison, WI.
- VAN OLPHEN, N., 1977. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. J. Wiley Intersci. Publ. New York.
- YUAN, T. L., 1960. Soil acidity and aluminium status as affected by some neutral salts. In: Trans 7th Int. Congr. Soil. Sci. (Madison, WI.) (Eds.: VAN BAREN, F. et al.) Vol. 2. 152-160. Elsevier, Amsterdam.

Érkezett: 1998. április 7.

Characterization of Forms of Potential Soil Acidity

G. FILEP and T. FILEP

University of Agricultural Sciences, Debrecen (Hungary)

Summary

Components leading to potential soil acidity were extracted in ten consecutive steps using two methods:

- with the „extractant replenishment” technique of Daikuhara and Kappen (Method 1) and
- with fresh extractant for the whole quantity of the equilibrium solution in every case (Method 2).

It was found that using the Daikuhara-Kappen method the alkali consumption of the liquid phase (the extract) was generally greater and the potential acidity entering the solution in the individual steps considerably smaller than when using the second method. The latent acidity gradually liberated under the given conditions could thus only be calculated directly from the data obtained using the second method.

It was proved that equations (6), (7) and (8) were suitable for the description of the extraction curves, and that the results of the first treatment could be used to calculate the total acidity entering solution after the n^{th} extraction and present in the n^{th} extract (equations 7 and 8).

Multipliers were determined, which could be used to estimate the total acidity which could be liberated by treatments 1-5 and 1-10 from the results of the first titration (Table 3), and it was found that the *readily mobilized* acidity calculated in terms of H^+ mmol/100 g = H^+ meq/100 g (total for extractions 1-5 = 0.46 HAC_1) could be used to obtain a relatively accurate estimate of the lime dose.

It was found that in soils with exchangeable acidity, the hydrolytic acidity was equal to the sum of the exchangeable and non-exchangeable potential acidity (Table 4). If the soil was less acid (containing no exchangeable acidity), the hydrolytic acidity represented the latent *non-exchangeable* acidity.

Table 1. Alkali consumption of the Ca acetate extracts of various soils during the Daikuhara-Kappen extraction ($k_1 = 0.78$). (1) Titrated acidity. (2) Measured. (3) Calculated.

Table 2. Changes caused by an increase in the number of treatments in the hydrolytic acidity entering solution when the extractant was completely replaced ($k_3 = 0.67$). (1) Hydrolytic acidity. (2)-(3): see Table 1.

Table 3. Multipliers suitable for the rapid estimation of the readily mobilized and total reactive acidity. (1) Extraction method. a) According to Daikuhara and Kappen (Method 1); b) With the complete replacement of the extraction solution (Method 2). (2) Extraction solution. (3) Measured, (4) Calculated (5) multipliers. *Note:* $y_1 = \text{HAC}_1$; $\tilde{y}_1 = \text{KAC}_1$.

Table 4. Quantities of various forms of potential acidity in some acidic soils. (1) Soil code. KAC_1 = exchangeable acidity of the soil; NKAC_1 = *non-exchangeable* acidity remaining after KCl extraction and extracted with Ca acetate from soil washed

with 70 % alcohol to remove salts; HAC_1 = hydrolytic acidity determined in the usual manner; h = sand; h'v = sandy loam; v = loam soil.

Figure 1. Extraction curves obtained after Ca acetate treatments. 1. According to Daikuhara and Kappan (y_1, y_2, \dots, y_{10}); 2. Replacing the whole of the extraction solution in each step (HAC_1, \dots, HAC_{10}); 3. Changes in the surplus acidity entering solution ($y_n - 0.5y_{n-1}$) when using Method 1. a) Values measured in the individual extracts; b) Cumulative curves.

Figure 2. Reactions taking place when exchangeable acidity is liberated (p = permanent charges; \bar{v} = protonated variable charges).

Figure 3. Processes taking place when exchangeable acidity is liberated (p = permanent charges; v = sites with variable charges).

Figure 4. Interpretation of exchangeable, non-exchangeable and hydrolytic acidity in the case of acidic soil (A) and strongly acidic soil (B). (KAC = exchangeable acidity; HAC = hydrolytic acidity.)